第 29 卷　第 4 期　　材　料　研　究　学　报　　Vol. 29 No. 4
2015 年 4 月　　CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH　　April 2015

Fe 含量对 FeSiBPCu 合金非晶晶化行为与磁性能的影响*

崔立英[1]　齐　民[2]　牧野彰宏[3]

1. 大连海事大学交通运输装备与海洋工程学院 大连 116026
2. 大连理工大学材料科学与工程学院 大连 116024
3. 东北大学金属材料研究所 日本仙台 980-8577

摘 要 用熔体快淬法制备不同 Fe 含量的 FeSiBPCu 非晶合金并进行快速退火处理, 对其晶化行为和磁性能进行了深入研究。结果表明: 随着 Fe 含量的增加, FeSiBPCu 合金的表观晶化激活能逐渐降低; FeSiBPCu 合金的整个晶化过程析出相一致, 与 Fe 含量无关; $Fe_x(SiB)_{96-x}P_3Cu_1$ (x=80, 83 and 85)合金退火后得到均匀的纳米晶组织, 晶粒尺寸小于 20 nm, 但是退火态 $Fe_{78}Si_6B_{12}P_3Cu_1$ 和 $Fe_{75}Si_8B_{13}P_3Cu_1$ 的晶粒大小很不均匀, 晶粒尺寸范围为 5-50 nm; 退火态 $Fe_{85}Si_3B_8P_3Cu_1$ 合金表现出优异的软磁性能: 矫顽力为 12 $A\cdot m^{-1}$, 饱和磁极化强度为 1.87 T, 在最大磁感应强度为 1.7 T 时铁损仍低于 1.0, 远优于广泛使用的退火态 $Fe_{78}Si_9B_{13}$ 和无取向硅钢。

关键词 金属材料, 铁基非晶合金, 非晶晶化, 软磁性能, 表观晶化激活能

分类号 TG139　　文章编号　1005-3093(2015)04-0284-07

Effect of Fe Content on Crystallization Behaviors and Magnetic Properties of Amorphous Alloys $Fe_x(SiB)_{96-x}P_3Cu_1$

CUI Liying[1**]　QI Min[2]　MAKINO Akihiro[3]

1. Transportation Equipments and Ocean Engineering College, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China
2. School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China
3. Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan

*Supported by National Natural Science Foundation of China No.51371042 and the Fundamental Research Funds for the Central Universities No.3132015098.

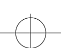
Manuscript received December 17, 2014; in revised form February 1, 2015.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: (0411)84726776, E-mail:cuiliy@dlmu.edu.cn

ABSTRACT Crystallization behavior and soft magnetic properties of amorphous alloys $Fe_x(SiB)_{96-x}P_3Cu_1$ (x=75, 78, 80, 83 and 85, atomic fraction, %) were investigated. It was found that the apparent activation energy for crystallization decreased with the increasing Fe content of the $Fe_x(SiB)_{96-x}P_3Cu_1$ alloys. The phases precipitated after properly complete crystallization treatment were the same for all the alloys with varying Fe content. The annealed $Fe_x(SiB)_{96-x}P_3Cu_1$ (x=80, 83 and 85) alloys exhibited a uniform nano-structure with grain size smaller than 20 nm, while the grain sizes of the alloys with x=75 and 78 ranged from 5 nm to 50 nm. The saturation magnetization enhanced nonlinearly as the Fe content increased from 75 to 85. The nanocrystalline alloy $Fe_{85}Si_3B_8P_3Cu_1$ exhibited excellent soft magnetic properties with a coercivity of 12 $A\cdot m^{-1}$ and a saturation magnetization of 1.87 T. The core loss values of nanocrystalline alloys $Fe_{85}Si_3B_8P_3Cu_1$ and $Fe_{83}Si_4B_9P_3Cu_1$ were still less than 1.0 $W\cdot kg^{-1}$ even if the saturation magnetic induction intensity was up to 1.7 T, which were superior to that of the commercial $Fe_{78}Si_9B_{13}$ alloy and non-orientated silicon steel.

KEY WORDS metallic materials, Fe-based amorphous alloy, nanocrystallization, soft magnetic property, activation energy

* 国家自然科学基金面上项目 51371042 和中央高校基本科研业务费之青年骨干教师基金 3132015098 资助。
2014 年 12 月 17 日收到初稿; 2015 年 2 月 1 日收到修改稿。
本文联系人: 崔立英



铁基软磁合金的软磁性能优越且成本较低, 得到了广泛应用[1-5]。以铁基非晶纳米晶合金为主的高饱和磁极化强度(J_s)和低铁损(W)合金, 其软磁性能优于硅钢片, 且从节能和环保角度被誉为绿色材料[6]。研制具有更高软磁性能的铁基非晶纳米晶, 一直是研究工作的重点。对于FeSiB合金, 当Fe含量(原子分数)为70%~80%时能制备出具有良好软磁性能的非晶态薄带, 但当Fe含量超过80%时非晶薄带中因出现粗大的α-Fe相而使软磁性能恶化[7, 8]。铁基非晶经晶化热处理后的微观组织和析出相的类型, 对磁性能有直接的影响。在$Fe_{85}Nb_6B_9$合金中复合添加1%P(原子分数, 下同)和0.1% Cu后, 淬火态合金中出现α-Fe相, 其晶粒尺寸从45 nm降到了2~3 nm[9]。在FeSiB合金中同时添加P和Cu也使合金在热处理后得到均匀的纳米晶组织, FeSiBPCu合金表现出优异的软磁性能[10, 11]。在Fe基磁性材料中对磁性能起主导作用的是Fe元素, 本文重点研究Fe含量对FeSiBPCu合金晶化行为和磁性能的影响。选取合金为$Fe_x(SiB)_{96-x}P_3Cu_1$($x \geq 75\%$), 用DSC、XRD、TEM等设备配合各项磁性能指标测试设备, 研究不同Fe含量的FeSiBPCu合金的热力学性质、微观组织演变与磁性能。

1 实验方法

1.1 试样的制备

实验用合金的成分为$Fe_x(SiB)_{96-x}P_3Cu_1$(x=75, 78, 80, 83和85)。母合金原料的纯度(质量分数)分别为Fe(99.98%), Si(99.98%), Cu(99.99%), B(99.5%)以及预制磷铁。将配好的原料放入高频感应熔炼炉中在高纯氩气保护状态下熔炼, 得到成分均匀的母合金, 用单辊旋淬法制备出宽度为1~2 mm、厚度为20 μm非晶薄带。

用型号为ULVAC Mila-3000的热处理炉将非晶薄带退火, 炉内的真空度为10^{-4} Pa, 加热速率为400 K/min。

1.2 试样的表征

用理学Geigerflex型和RINT 2100型号的X射线衍射仪(XRD)分析样品结构, CuK_α, 扫描范围为20°~80°和20°~140°, 扫描速率1°/min。用DSC 6200型差示扫描量热仪进行非晶晶化动力学分析, 分别以变温和等温两种方式测试。变温测试的升温速率为0.083、0.17、0.34、0.67、1.00和1.33 K/s; 等温测试温度的选取原则为: 比第一个晶化峰晶化开始温度T_{x1}低30 K, 升温速率为0.17 K/s, 测试过程中采用100 mL/min的高纯氩气保护。用Fischione 1010型离子减薄仪制备透射电镜试样; 在JEM-2000型高分辨透射电镜(SEM)观测试样的微观组织, 加速电压为200 kV。对于软磁材料, 矫顽力、饱和磁极化强度和铁损为最重要的软磁性能指标。用Riken Denshi公司BHH-50型磁滞曲线仪测试矫顽力, 施加的磁场为2 kA·m^{-1}。用VSM-5-10型振动样品磁强计测试饱和磁极化强度, 施加的磁场为800 kA·m^{-1}。用SY-8217型B-H测试仪测试铁损, 测试频率为50 Hz。用Archimedes法在正十三烷中测量快淬薄带合金的密度。文中所有的磁性能测试, 均在室温下进行。

2 结果和讨论

2.1 热力学分析

图1给出了FeSiBPCu合金淬火态薄带DSC扫描曲线, 图中标出了合金的居里温度(T_c)、初始晶化温度(T_x)、峰值温度(T_p)和第一个与第二个放热峰的初始晶化温度的差值(ΔT)。所有曲线都出现两个放热峰, 显示出初晶型的晶化特点[12]。两个放热峰分别对应了α-Fe相和Fe-B化合物的析出[13, 14]。用Kissinger方法[15]计算出$Fe_x(SiB)_{96-x}P_3Cu_1$(x=75、78、80、83和85)淬火态合金的表观晶化激活能。表1中列出了$Fe_x(SiB)_{96-x}P_3Cu_1$(x=75、78、80、83和85)合金的热物性参数。

对于FeSiBPCu合金, 随着Fe含量的增加, 表观晶化激活能逐渐降低。对于$Fe_x(SiB)_{96-x}P_3Cu_1$(x=75、78、80、83和85)合金, 其T_c、T_{x1}和T_{p1}随着Fe含量的增加逐渐降低, 但是T_{x2}和T_{p2}基本上不变。因此, $Fe_x(SiB)_{96-x}P_3Cu_1$(x=75、78、80、83和85)合金的△T随着Fe含量的增加逐渐增大。研究[3, 16, 17]指出, 对于△T值高的非晶合金, 当其在两峰值温度退火时易形成

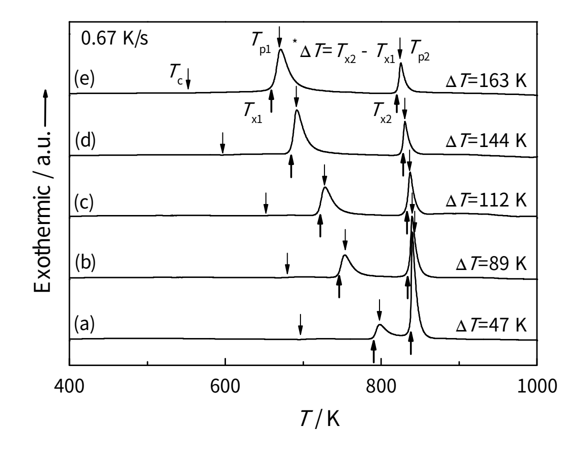


图1 FeSiBPCu合金淬火态薄带的DSC扫描曲线(β=0.67 K/s)

Fig.1 DSC curves of the FeSiBPCu alloys at a heating rate of 0.67 K/s, (a) $Fe_{75}Si_8B_{13}P_3Cu_1$, (b) $Fe_{78}Si_6B_{12}P_3Cu_1$, (c) $Fe_{80}Si_5B_{11}P_3Cu_1$, (d) $Fe_{83}Si_4B_9P_3Cu_1$, (e) $Fe_{85}Si_3B_8P_3Cu_1$

表1 $Fe_x(SiB)_{96-x}P_3Cu_1$(x=75、78、80、83和85)合金的热物性参数

Table 1 Thermal physical parameters of $Fe_x(SiB)_{96-x}P_3Cu_1$(x=75, 78, 80, 83 and 85) alloys

Content (atomic fraction)	T_c/K	T_{x1}/K	T_{p1}/K	T_{x2}/K	T_{p2}/K	ΔT/K	E_x /(kJ/mol)	E_p /(kJ/mol)	n
$Fe_{75}Si_8B_{13}P_3Cu_1$	696	789	798	836	840	47	365.1	328.5	2.4
$Fe_{78}Si_6B_{12}P_3Cu_1$	671	743	753	832	840	89	295.4	273.1	2.5
$Fe_{80}Si_5B_{11}P_3Cu_1$	645	717	728	829	837	112	274.9	250.0	2.3
$Fe_{83}Si_4B_9P_3Cu_1$	597	680	692	824	830	144	227.1	220.5	2.3
$Fe_{85}Si_3B_8P_3Cu_1$	558	657	671	820	825	163	181.8	197.6	2.5

均匀的纳米晶结构, 而且不容易析出具有大的磁晶各向异性的化合物。高ΔT值为高Fe含量的FeSiBPCu合金在退火热处理过程中取得优异的磁性能提供了有利的前提条件。

对所有实验合金进行等温DSC分析, 根据JMA方程计算$Fe_x(SiB)_{96-x}P_3Cu_1$(x=75、78、80、83和85)淬火态合金n值以确定不同Fe含量的FeSiBPCu合金晶化机制。表1列出了所有合金的n值。从表1可以看出, 对于FeSiBPCu合金, 尽管Fe含量不同, 等温加热时的n值均在2.3到2.5之间。这说明, Fe含量不同的FeSiBPCu合金等温晶化是扩散控制的不同形核速率的三维长大过程[18]。

热力学计算结果表明, 不同Fe含量的淬火态FeSiBPCu合金的表观晶化激活能差异很大。随着Fe含量的增加, FeSiBPCu合金的表观晶化激活能逐渐减小, 这说明, 淬火态合金的稳定性随着Fe含量的增加而降低, 即$Fe_{85}Si_3B_8P_3Cu_1$合金最易晶化; 但是等温DSC分析表明, Fe含量的变化没有改变FeSiBPCu合金晶化机制。

2.2 微观组织演变

图2给出了$Fe_x(SiB)_{96-x}P_3Cu_1$(x=75、78、80、83和85)合金淬火态薄带的XRD谱和微观组织观察结果, 可见所有薄带在淬火态均显示出非晶峰的特征。Fe含量大于80%的合金样品的选区电子衍射(SAED)花样很尖锐, 表明有纳米晶的存在。在明场像中看到, 非晶基体中分布着尺寸为2-5 nm的类似于晶体的团簇, 但是在$Fe_{78}Si_6B_{12}P_3Cu_1$和$Fe_{75}Si_8B_{13}P_3Cu_1$合金的SAED只观测到典型的非晶衍射环, XRD结果一致。

根据DSC曲线给出的结果, 对薄带进行快速热处理。为表述方便, 本文定义T_{a1}为合金在两个放热峰之间的温度区间退火时的温度, 定义T_{a2}为合金超过T_{p2}时的退火温度。图3给出了FeSiBPCu合金在退火态(T_{a1})XRD谱和TEM结果。从图3可以看出, 对于FeSiBPCu合金, 在T_{a1}处退火后, 只发现有α-Fe相析出, 没有其他相。通过TEM观察, SAED结果也表明合金中只有α-Fe相析出, 与XRD结果相符。用Scherrer公式可以通过XRD结果计算出退火后合金中晶粒尺寸, 表2给出了退火态$Fe_x(SiB)_{96-x}P_3Cu_1$(x=75、78、80、83和85)合金中晶粒尺寸与晶格常数的变化。随着Fe含量的增加退火态合金晶格常数增大, 晶粒尺寸从28 nm减小到14 nm。退火态$Fe_{85}Si_3B_8P_3Cu_1$、$Fe_{83}Si_4B_9P_3Cu_1$和$Fe_{80}Si_5B_{11}P_3Cu_1$合金晶粒比较均匀, $Fe_{85}Si_3B_8P_3Cu_1$合金的晶粒尺寸约为10 nm; $Fe_{83}Si_4B_9P_3Cu_1$合金晶粒尺寸约为15 nm; $Fe_{80}Si_5B_{11}P_3Cu_1$合金的晶粒尺寸约为20 nm。退火态$Fe_{78}Si_6B_{12}P_3Cu1$和$Fe_{75}Si_8B_{13}P_3Cu_1$合金的晶粒大小很不均匀, $Fe_{78}Si_6B_{12}P_3Cu_1$合金晶粒尺寸范围为5-30 nm, 而且还观测到一些非晶基体组织(如图3中箭头所示); $Fe_{75}Si_8B_{13}P_3Cu_1$合金的晶粒尺寸范围较大, 介于5-50 nm, 且在$Fe_{75}Si_8B_{13}P_3Cu_1$合金中还发现较多的非晶基体组织(如图3中箭头所示)。在总体上, 对于$Fe_x(SiB)_{96-x}P_3Cu_1$(x=75、78、80、83和85)合金, 随着Fe含量的增加, 合金最佳热处理工艺的温度逐渐降低; 退火后微观组织中非晶相的体积含量逐渐降低; 退火后合金的微观组织中晶粒尺寸逐渐减小, 而且趋于均匀。$Fe_{75}Si_8B_{13}P_3Cu_1$合金的最佳热处理温度最高, 为823 K, 但在其退火态合金中仍观测到许多的非晶基体组织。对于$Fe_{85}Si_3B_8P_3Cu_1$合金, 其在773 K退火600 s后合金中的晶粒尺寸约为10 nm, 几乎观察不到非晶基体组织。

从FeSiBPCu合金在T_{a2}的温度退火后的XRD谱可以看出, 所有的合金中除了有α-Fe相析出外, 还有Fe_2B和Fe_3B相析出。这说明, FeSiBPCu合金晶化过程中析出相一致, 与Fe含量无关, 但是P和Cu的复合添加[11]改变了FeSiBPCu合金晶化过程中析出相类型。FeSiBPCu合金中Fe的含量变化, 对FeB化合物析出相类型没有任何影响。

对于Fe含量大于等于80%的合金, 在淬火态薄带的非晶基体中发现大量纳米尺寸团簇。这些团簇

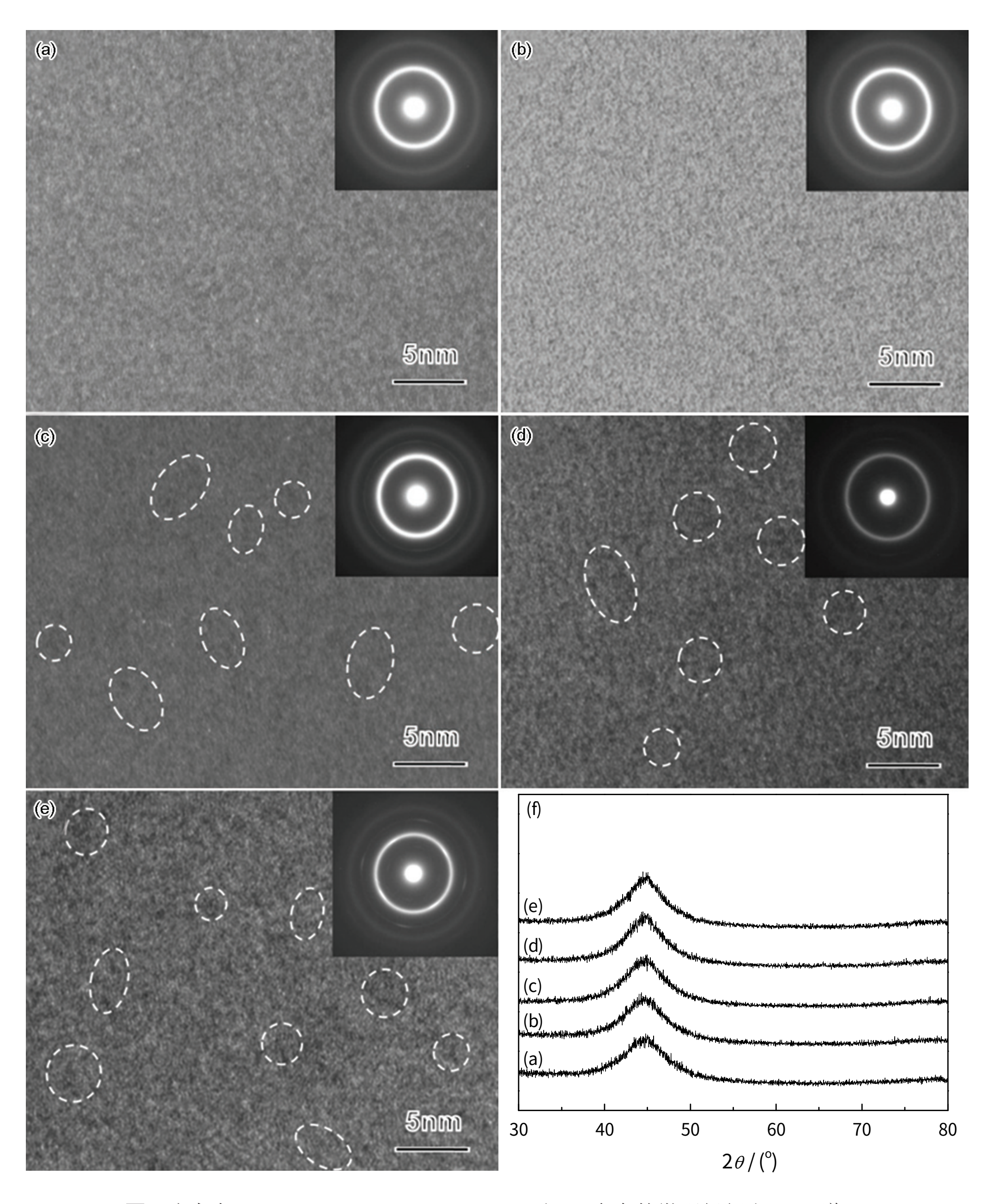


图 2 淬火态 $Fe_x(SiB)_{96-x}P_3Cu_1$(x=75、78、80、83 和 85)合金的微观组织和 XRD 谱
Fig.2 XRD spectra, HRTEM images and SAED patterns for the melt-spun alloys, (a) $Fe_{75}Si_8B_{13}P_3Cu_1$, (b) $Fe_{78}Si_6B_{12}P_3Cu_1$, (c) $Fe_{80}Si_5B_{11}P_3Cu_1$, (d) $Fe_{83}Si_4B_9P_3Cu_1$, (e) $Fe_{85}Si_3B_8P_3Cu_1$, (f) XRD spectra

在其他合金的研究[19, 20]中也观测到过, 这是由于在合金成分中 P 和 Cu 与 Fe 的混合焓正好相反。在非晶制备过程中淬火薄带中就形成富含 P 和 Cu 的区域。这些团簇在后续退火过程中成为 α-Fe 相的析出提供形核位置, 使 α-Fe 相容易析出, 提供了 α-Fe 相的形核密度。另外, Fe 的原子半径远大于 Si 和 B 的原子半径, 因此 Fe 含量越高合金中的空隙就越小, 原子就越难以进行远程扩散[21]。从热力学计算结果也可以看出, 随着 Fe 含量的增加合金的初始表观晶化激活能(即形核势垒)和峰值表观晶化激活能(即晶核长大势垒)逐渐降低。在高铁 FeSiBPCu 合金中, 由于合金的形核势垒最低, 合金在退火过程中形核率就最高。另外, 晶核长大势垒也最低, 进而导致高铁 FeSiBPCu 合金中晶核最容易长大, 这就使晶核互相竞争生长, 最终的晶粒尺寸较小而且均匀。以上几点因素综合作用, 导致在退火态 $Fe_x(SiB)_{96-x}P_3Cu_1$(x=80、83 和 85)非晶晶化后获得均匀细小的纳米晶组织。这一结果由 XRD 计算和 TEM 观察得到了验证。对于 $Fe_x(SiB)_{96-x}P_3Cu_1$(x=75 和 78)合金, 其形核势垒和晶核长大势垒都很高。这说明合金在淬火状态下很稳定, 不容易发生晶化反应; 而且在淬火态薄带基体中没有观测到团簇, 故在退火过程中需消耗很高的能量才能越过形核势垒形成晶核, 同时形成的晶核还需要消耗较高的能量才能越过晶核长

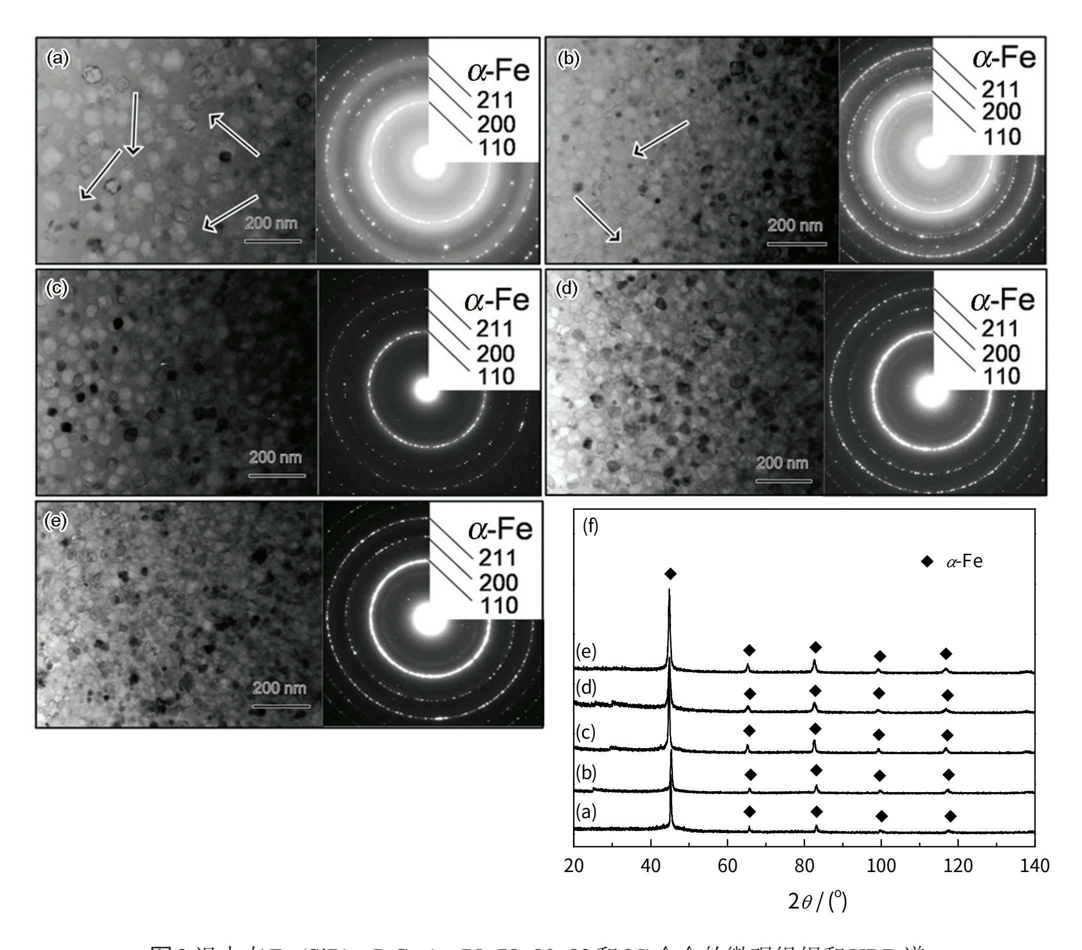


图3 退火态$Fe_x(SiB)_{96-x}P_3Cu_1$(x=75、78、80、83和85)合金的微观组织和XRD谱

Fig.3 XRD spectra, HRTEM images and SAED patterns for the annealed alloys, (a) $Fe_{75}Si_8B_{13}P_3Cu_1$, (b) $Fe_{78}Si_6B_{12}P_3Cu_1$, (c) $Fe_{80}Si_5B_{11}P_3Cu_1$, (d) $Fe_{83}Si_4B_9P_3Cu_1$, (e) $Fe_{85}Si_3B_8P_3Cu_1$, (f) XRD spectra

表2 退火态$Fe_x(SiB)_{96-x}P_3Cu_1$(x=75、78、80、83和85)合金中晶格常数与晶粒尺寸

Table 2 Lattice constant and grain size of the annealed $Fe_x(SiB)_{96-x}P_3Cu_1$(x=75, 78, 80, 83 and 85) alloys

Content/%	2θ/(°)	d/nm	a/nm	D/nm
$Fe_{75}Si_8B_{13}P_3Cu_1$	45.00	0.2012	0.2846	28
$Fe_{78}Si_6B_{12}P_3Cu_1$	44.92	0.2016	0.2850	23
$Fe_{80}Si_5B_{11}P_3Cu_1$	44.88	0.2017	0.2853	20
$Fe_{83}Si_4B_9P_3Cu_1$	44.84	0.2019	0.2855	18
$Fe_{85}Si_3B_8P_3Cu_1$	44.82	0.2020	0.2856	14

Note: d, interplanar spacing; a, lattice constant; D, grain size

大势垒长大; 另外, 在Fe含量相对较低的合金中空隙就会较大, 非常有利于原子远程扩散。由于成分起伏和能量起伏就造成部分区域优先形核长大, 从而形成晶粒尺寸范围较大的微观组织。TEM观察也证明了这一点, 同时还发现在大小不均的晶粒间夹杂有大量的非晶相。

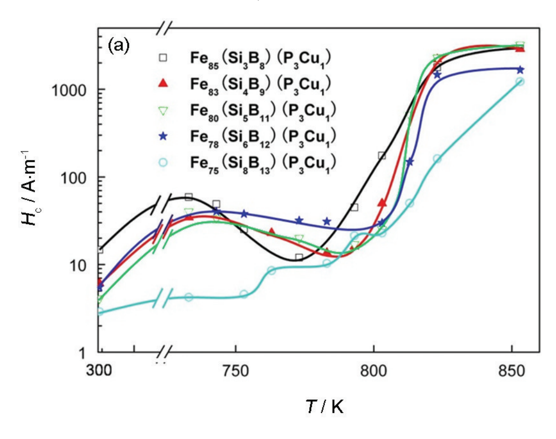
上述分析表明, 在淬火态表征为非晶的FeSiBP-Cu合金中Fe原子分数已经达到85%, 远远突破了80%的限制。$Fe_x(SiB)_{96-x}P_3Cu_1$(x=75、78、80、83和85)合金在晶化过程中析出相类型一致, 与Fe含量的变化无关。Fe含量的变化对退火后微观组织影响很大, 随着Fe含量增加退火后合金晶粒尺寸逐渐减小, 且趋于均匀, 其中退火态$Fe_{75}Si_8B_{13}P_3Cu_1$合金的晶粒尺寸范围为5-50 nm, 且残余有大量的非晶组织; 退火态$Fe_{85}Si_3B_8P_3Cu_1$合金晶粒尺寸均匀, 约为10 nm, 几乎观测不到非晶组织。

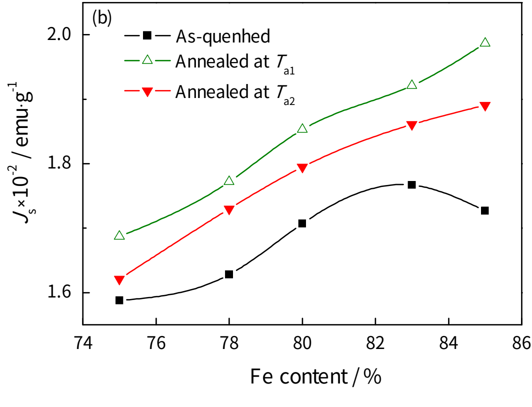
随着Fe含量的增加退火态合金晶格常数增大, 越来越接近纯α-Fe相的晶格常数。这说明, 随着Fe含量的增加, 其晶化后α-Fe相中所含的溶质元素含量越来越低。这对于获取优异的软磁性能是非常有

利的[2, 3]。具有纳米尺寸的铁磁晶粒镶嵌于非晶基体中，这样的微观组织有利于 Fe 基软磁合金优异的软磁性能[10, 11]。

2.3 磁性能

图 4 给出了 $Fe_x(SiB)_{96-x}P_3Cu_1$(x=75、78、80、83 和 85)合金软磁性能结果。图 4a 为 $Fe_x(SiB)_{96-x}P_3Cu_1$(x=75、78、80、83 和 85)合金矫顽力(H_c)与退火温度的关系。对于 Fe(%)＜80%的合金，其 H_c 的值随着退火温度的升高逐渐增加，没有出现减小的趋势；当 Fe(%)≥80%时 FeSiBPCu 合金的 H_c 随着退火温度的升高先增加后减小，在 T_{a1} 内取得最小值，然后随着退火温度的升高一直增加，退火态 $Fe_{85}Si_3B_8P_3Cu_1$ 合金在 773 K 时 H_c 取得最小值，约为 12 A·m^{-1}。





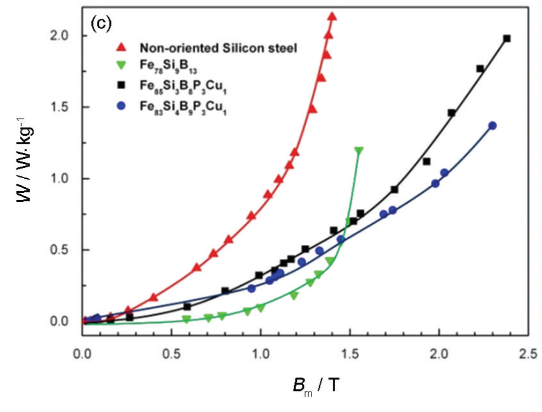


图 4　$Fe_x(SiB)_{96-x}P_3Cu_1$ (x=75, 78, 80, 83 和 85)合金的软磁性能

Fig.4 Soft magnetic properties of $Fe_x(SiB)_{96-x}P_3Cu_1$ (x=75, 78, 80, 83 and 85) alloys

图 4b 给出了 $Fe_x(SiB)_{96-x}P_3Cu_1$(x=75、78、80、83 和 85)合金饱和磁极化强度(J_s)值。对于淬火态 FeSiBPCu 合金，J_s 都随着 Fe 含量的增加先增加，当合金的含量超过 83%后 J_s 减小。J_s 减小的原因，可能是在高 Fe 含量的 FeSiBPCu 中类金属元素电子会占用 Fe 元素的 3d 轨道[22]，导致有效磁向量的减少，使淬火态的饱和磁极化强度降低。对于退火态(T_{a1} 和 T_{a2})FeSiBPCu 合金，其 J_s 随着 Fe 含量的增加而增加。其中，$Fe_{85}Si_3B_8P_3Cu_1$ 合金在 T_{a1} 退火后的 J_s 值最大，达到 1.87 T。

作为变压器用的软磁材料，铁损(W)是很重要的性能指标之一，文中对具有低矫顽力和高饱和磁极化强度的退火态 $Fe_{83}Si_4B_9P_3Cu_1$ 和 $Fe_{85}Si_3B_8P_3Cu_1$ 进行了铁损测试。图 4c 给出了 $Fe_{83}Si_4B_9P_3Cu_1$ 和 $Fe_{85}Si_3B_8$-P_3Cu_1 纳米晶软磁合金的 W 与 B_m 的关系。可以看出，尽管每个合金的 W 都随着最大磁感应强度(B_m)的增加持续增大，但是 $Fe_{83}Si_4B_9P_3Cu_1$ 和 $Fe_{85}Si_3B_8$-P_3Cu_1 纳米晶软磁合金与工业中使用的无取向硅钢相比，即使在 B_m 为 1.0 T 时的 W 值都很小，与现在工业中最广泛使用的淬火态 $Fe_{78}Si_9B_{13}$ 相比，即使在 B_m 达到 1.7 T 时 $W_{1.7T/50\,Hz}$ 值仍低于 1.0 W·kg^{-1}。铁损这一性能指标能达到如此低的值，在软磁材料中是极为少见的。

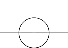
综上，FeSiBPCu 合金中 Fe 含量越高，合金的软磁性能越好。退火态 $Fe_{85}Si_3B_8P_3Cu_1$ 合金表现出优异的综合软磁性能：J_s 为 1.87 T，H_c 低于 12 A·m^{-1}，在 B_m 为 1.7 T 范围内 W 值仍低于 1.0 W·kg^{-1}。

3 结　论

1. $Fe_x(SiB)_{96-x}P_3Cu_1$(x=75、78、80、83 和 85)合金的晶化过程属于形核速率不同的扩散控制的三维长大类型。随着 Fe 含量的增加 T_{x1} 和 T_{p1} 逐渐减小，T_{x2} 和 T_{p2} 基本上不变，合金的表观晶化激活能减小。

2. $Fe_x(SiB)_{96-x}P_3Cu_1$(x=75、78、80、83、85)合金在晶化过程中析出相类型一致。随着 Fe 含量增加退火后合金晶粒尺寸逐渐减小，而且趋于均匀，其中退火态 $Fe_{75}Si_8B_{13}P_3Cu_1$ 合金的晶粒尺寸范围为 5- 50 nm，有大量的残余非晶组织；退火态 $Fe_{85}Si_3B_8P_3Cu_1$ 合金晶粒尺寸均匀，约为 10 nm，几乎观测不到非晶组织。

3. FeSiBPCu 合金中 Fe 含量越高，其软磁性能越好。退火态 $Fe_{85}Si_3B_8P_3Cu_1$ 合金表现出很好的软磁性能，J_s 为 1.87 T，H_c 低于 12 A m^{-1}，在 B_m 为 1.7 T 范围内 W 值仍低于 1.0 W·kg^{-1}。



参 考 文 献

1 Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi, New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure, Journal of Applied Physics, **64**(10), 6044(1988)

2 K. Suzuki, N. Kataoka, A. Inoue, High saturation magnetization and soft magnetic properties of bcc Fe-Zr-B alloys with ultrafine grain structure, Materials Transactions, JIM, **31**(8), 743(1990)

3 K. Suzuki, A. Makino, A. Inoue, Soft magnetic properties of nanocrystalline bcc FeZrB and FeMBCu (M=transition metal) alloys with high saturation magnetization, Journal of Applied Physics, **70**(10), 100(1991)

4 M. A. Willard, D. E. Laughlin, M. E. Mechenry, Magnetic properties of hitperm (Fe, Co)88Zr7Cu4B1 magnets, Journal of Applied Physics, **84**(12), 6773(1998)

5 M. A. Willard, D. E. Laughlin, M. E. Mechenry, Structure and magnetic properties of $(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{88}Zr_7B_4Cu_1$ nanocrystalline alloys, Journal of Applied Physics, **84**(12), 6773(1999)

6 F. E. Luborsky, J. J. Becker, J. L. Walter, H. Liebwemann, Formation and magnetic properties of Fe-B-Si amorphous alloys, IEEE Transactions on Magnetics, **15**(4), 1146(1979)

7 M. Mitera, M. Naka, T. Masumoto, N. Kazama, K. Watanabe, Effects of metalloids on the magnetic properties of iron based amorphous alloys, Physica Status Solidi (a), **49**(2), K163(1978)

8 A. Makino, A. Inoue, T. Masumoto, Soft magnetic properties of nanocrystalline Fe-M-B(M=Zr, Hf, Nb) alloys with high magnetization, Nanostructured Materials, **6**(5-8), 985(1995)

9 A. Makino, M. Bingo, T. Bitoh, K. Yubuta, Improvement of soft magnetic properties by simultaneous addition of P and Cu for nanocrystalline FeNbB alloys, Journal of Applied Physics, **101**, 09-N117 (2007)

10 A. Makino, H. Men, T. Kubota, K. Yubuta, A. Inoue, FeSiBPCu nanocrystalline soft magnetic alloys with high Bs of 19 Tesla produced by crystallizing hetero-amorphous phase, Materials Transactions, **50**, 204(2009)

11 H. Men, L. Y. Cui, T. Kubota, K. Yubuta, A. Makino, A. Inoue, Fe-Rich soft magnetic FeSiBPCu hetero-amorphous alloys with high saturation magnetization, Materials Transactions, **50**(6), 1330(2009)

12 A. C.Hsiao, M. E. Mchenry, D. E. Laughlin, M. R. Tamoria, V. G. Harris, Magnetic properties and crystallization kinetics of a Mn-doped FINEMET precursor amorphous alloy, IEEE Transactions on Magnetics, **37**(4), 2236(2001)

13 E. Illekov, The crystallization Kinetics of Fe80Si4B16 Metallic Glass, Thermochim. Acta, **280**, 289(1996)

14 R. Singhal, A. K. Majumdar, Crystallization of glassy $Fe_{80}B_{20-x}Si_x$ ($0\leq x\leq 12$) alloys, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **115**(2-3), 245(1992)

15 H. E. Kissinger, Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis, Analytical Chemistry, **29**(11), 1702(1957)

16 K. Suzuki, M. Kikuchi, A. Makino, T. Masumoto, Changes in microstructure and soft magnetic properties of an Fe86Zr7B6Cu1 amorphous alloy upon crystallization, Materials Transactions, **32**(10), 961(1991)

17 Y. R. Zhang, R. V. Ramanujan, Microstructural observations of the crystallization of amorphous Fe-Si-B based magnetic alloys, Thin Solid Films, **505**(1-2), 97(2006)

18 J. W. Christian, *The Theory of Transformation in Metals and Alloys* (Oxford, Pergamon Press, 1965)

19 A. Makino, T. Bitoh, A. Inoue, T. Masumoto, Nb-Poor Fe-Nb-B nanocrystalline soft magnetic alloys with small amount of P and Cu prepared by melt-spinning in air, Scripta Materialia, **48**(7), 869 (2003)

20 A. Makino, H. Men, K. Yubuta, T. Kubota, Soft magnetic FeSiBP-Cu heteroamorphous alloys with high Fe content, Journal of Applied Physics, **105**(1), 013922(2009)

21 F. E. Luborsky, H. H. Liebermann, Crystallization kinetics of Fe-B amorphous alloys, Applied Physics Letters, **33**(3), 233(1978)

22 H. Men, L. Y.Cui, T. Kubota, A. Makino, A. Inoue, Fe-Rich soft magnetic FeSiBPCu hetero-amorphous alloys with high saturation magnetization, Materials Transactions, **50**(6), 1330(2009)

